

SESSION 2003

MPCH10



CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP

## CHIMIE

Durée : 2 heures

---

*Les calculatrices sont autorisées*

\* \* \*

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

\* \* \*

La peinture, artistique ou non, fait appel à la chimie. Actuellement, de nombreux produits organiques sont utilisés dans ce domaine. Autrefois, c'était essentiellement des produits minéraux. Cela constitue le thème de ce problème.

Une peinture est composée d'un liant (huile de lin par exemple) lui conférant sa dureté après séchage et de pigments, vecteurs de la couleur, véhiculés à l'aide d'un solvant (essence de térébenthine par exemple).

Dans ce problème, on aborde les préparations, les propriétés et les dangers de ces divers composants :

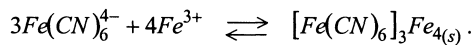
- I. Pigment bleu : bleu de Prusse.
- II. Pigment jaune : chromate de plomb.
- III.A Pigments blancs : oxyde de zinc, oxyde de titane.
- III.B Préparation du blanc de zinc.
- IV.A Essence de térébenthine.
- IV.B Distillation du pinène.

Les parties I, II, III.A, III.B, IV.A et IV.B sont indépendantes.

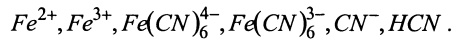
On ne considérera que les réactions proposées dont on fournit les constantes d'équilibre.

**PARTIE I – Pigment bleu**

Le bleu de Prusse est un précipité  $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$  obtenu par réaction de  $Fe(CN)_6^{4-}$  sur  $Fe^{3+}$  selon :



On s'intéresse à la chimie ou à l'électrochimie des espèces utilisées pour cette synthèse :



1. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ?
2. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de fer plongeant dans cette même solution ?
3. On se place, dans la suite de cette partie I, à un  $pH$  où  $HCN$  est négligeable devant  $CN^-$ .  
Quel est le potentiel standard apparent du couple  $Fe(+III)/Fe(+II)$  en présence de  $CN^-$  ?
4. A une concentration de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  est-elle une espèce dangereuse dans la mesure où elle peut libérer du  $CN^-$  ?  
La limite légale admissible est de  $1 \mu\text{g} \cdot L^{-1}$  de  $CN^-$ .
5. Une personne a ingéré du  $CN^-$ . On veut la traiter avec un sel de  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ .  
Lequel est le plus efficace à concentration égale pour diminuer la quantité de  $CN^-$  libre ?

**PARTIE II – Pigment jaune**

Le « jaune de chrome » est obtenu par action du chromate  $CrO_4^{2-}$  sur un sel de plomb  $Pb^{2+}$ . Par précipitation dans l'eau, on obtient  $PbCrO_4$ .

L'ion chromate a un caractère basique dans le couple  $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$ .

1. A quel  $pH$  opérer pour que  $CrO_4^{2-}$  soit prépondérant ?
2. Après précipitation et filtration  $PbCrO_4$  est lavé. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage ( $pH = 7$ ) ? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de  $50 \mu\text{g} \cdot L^{-1}$  en plomb ?
3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une teinte couleur chair (très utile pour peindre des visages). Pourquoi ?

**PARTIE III. A – Pigments blancs**

On donne les diagrammes de Pourbaix de  $Zn$  et  $Ti$  dans l'eau à  $25^\circ C$  (diagrammes I et II). Les concentrations des espèces solubles sont de  $10^{-2} mol.L^{-1}$ . Les droites limitant les domaines de réduction et d'oxydation de l'eau sont notées  $a$  et  $b$  respectivement.

Sur un tableau, on veut savoir si le pigment blanc est obtenu à partir de  $ZnO$  (avant 1920) ou  $TiO_2$  (après 1920), ce qui permettrait de confirmer son époque.

1. En utilisant des réactifs classiques de la chimie (acides, bases, oxydants, réducteurs), indiquez une méthode pour différencier  $ZnO$  de  $TiO_2$ .
2. Les pigments blancs des tableaux modernes dureront-ils plus longtemps que ceux des anciens indépendamment des considérations cinétiques ?

**PARTIE III. B – Préparation du blanc de zinc  $ZnO$** 

On fait réagir  $ZnS$  solide et  $O_2$  gazeux. Il se forme  $ZnO$  solide et  $SO_2$  gazeux.

1. Equilibrer l'équation de réaction.
2. La réaction est-elle favorisée dans le sens de la formation de  $ZnO$  et  $SO_2$  à  $T = 298 K$  ?
3. Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de réaction à  $298 K$  ?
4. Pour faciliter le démarrage de la réaction, on se propose de travailler à  $1000 K$ . Quelles sont alors les valeurs de  $\Delta_r H^\circ (T = 1000 K)$  et  $\Delta_r G^\circ (T = 1000 K)$  ?
5. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  à  $1000 K$  ? La réaction est-elle totale ?
6. L'énergie thermique libérée lors de l'oxydation d'une mole de  $ZnS$  permet-elle d'élever la température au moins à  $1000 K$  d'une nouvelle mole de  $ZnS$  et de la quantité d'air correspondant à la stoechiométrie ? On suppose que l'on travaille à  $P = cte$  et que  $T_{initiale} = 298 K$ .
7. Dans ces conditions, à quelle température  $T_e$  y a-t-il équilibre entre la chaleur dégagée par la réaction et celle nécessaire à l'élévation de température des réactifs de  $298 K$  à  $T_e$  (réaction auto-entretenu) ?

**PARTIE IV.A – Essence de térébenthine**

L'essence de térébenthine est constituée de pinène  $C_{10}H_{16}$  et de produits lourds moins volatils dont on négligera l'effet dans ce problème.

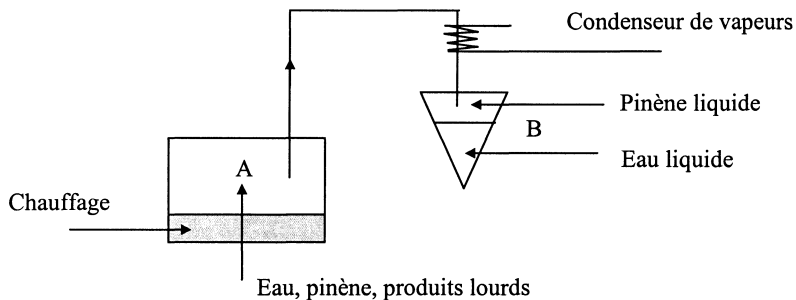
Le pinène, selon la température  $T(K)$ , présente une tension de vapeur  $P(hPa)$  donnée par la relation :

$$\ln P_{(hPa)} = 16,0481 - \frac{3326,67}{T(K) - 64,97}.$$

De même la tension de vapeur de l'eau est donnée par la relation :

$$\ln P_{(hPa)} = 20,809 - \frac{5176,44}{T(K)}$$

1. Est-il dangereux de travailler (peinture d'un tableau) dans un local où l'essence de térébenthine est à l'air libre,  $T = 298 K$  ? La limite à ne pas dépasser est de  $5 g \cdot m^{-3}$ . On assimile la vapeur saturante à un gaz parfait. Quelle solution envisagez-vous ?
2. Dans quel domaine de température doit-on travailler pour éviter tout danger ?
3. Pour purifier l'essence de térébenthine, on se propose d'entraîner le pinène dans un courant de vapeur dans un appareillage correspondant au schéma ci-dessous, fonctionnant à la pression atmosphérique ( $1013 hPa$ ) :



On recueille ainsi en B de l'eau et du pinène liquides. Eau et pinène liquides ne sont pas miscibles quelle que soit la température.

Quelle est la variance au niveau du récipient A ? Que peut-on en déduire pour la valeur de la température T ?

4. Calculer la température en A en  $^{\circ}C$  à  $\pm 1^{\circ}C$  près.
5. Quel est le rapport des masses de pinène et d'eau du mélange recueilli en B s'ils sont assimilés à des gaz parfaits à l'état vapeur ?
6. Quelle masse minimale d'eau doit-on introduire en A si l'on veut recueillir 1000 g de pinène en B ?

#### PARTIE IV.B – Distillation du pinène

En fait, le pinène obtenu est composé d'un mélange de deux isomères : l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène de formule  $C_{10}H_{16}$ . Le diagramme III, isobare tracé à la pression de  $73 hPa$  présente l'évolution de la température en fonction de la composition molaire en  $\alpha$ -pinène pour un mélange  $\alpha$ -pinène  $\beta$ -pinène.

1. Quelle est la température d'ébullition de l' $\alpha$ -pinène pur  $t_{eb\alpha}$  et celle du  $\beta$ -pinène pur  $t_{eb\beta}$  ?

2. On considère un mélange de 280 g d' $\alpha$ -pinène et 720 g de  $\beta$ -pinène. Sous quelle forme se trouve ce mélange si on le porte à des températures successives de  $t = 76^\circ\text{C}$ ,  $t = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 81^\circ\text{C}$  et  $t = 83^\circ\text{C}$  ? Préciser alors les domaines d'existence des différentes phases D1, D2, D3. Quel est le nom des courbes C1 et C2 figurant sur le diagramme III ?
3. Lors d'une distillation du mélange précédent, à quelle température  $t_{eb}$  observe-t-on l'apparition de la première bulle de vapeur ?  
Les premières gouttes de liquide ainsi recueillies sont-elles plus riches en  $\alpha$ -pinène ou en  $\beta$ -pinène ? Quelle est leur composition en fraction molaire ?

**Données :**

- On assimile les activités aux concentrations.
- Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Sans mention contraire, les expériences sont réalisées à  $25^\circ\text{C}$ .

Potentiels standards :

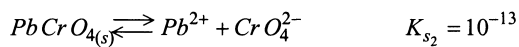
$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$$

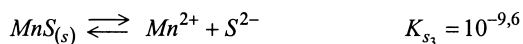
Produits de solubilité :

Bleu de Prusse  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}_4$  formé par réaction de  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

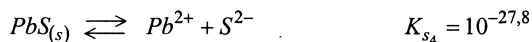
$$K_{s_1} = 3,2 \cdot 10^{-41}$$



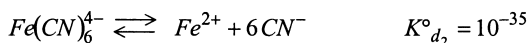
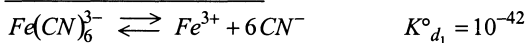
(jaune)

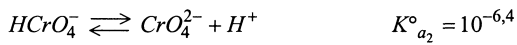


(rose)



(bleu noir)

Constantes de dissociation :



Masses atomiques :

$$H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Pb = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x \text{ à } 298 \text{ K.}$$

ln logarithme népérien.

log logarithme à base 10.

Données thermodynamiques à  $T = 298 \text{ K}$

	$\text{ZnS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$	$\text{N}_{2(g)}$	Unités
$\Delta_f H^\circ$	-189,3	0	-296,9	-348,0		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$S^\circ$	57,7	204,8	248,3	43,89		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_p$	58,0	29,4	51,1	51,6	29,1	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$C_p$  indépendant de la température.

Air = mélange 1 volume  $\text{O}_2$  + 4 volumes  $\text{N}_2$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\text{ZnO}$  sublimation à  $t_{\text{subl}} = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{ZnS}$  fusion à  $t_{\text{fusion}} = 1850 \text{ }^\circ\text{C}$

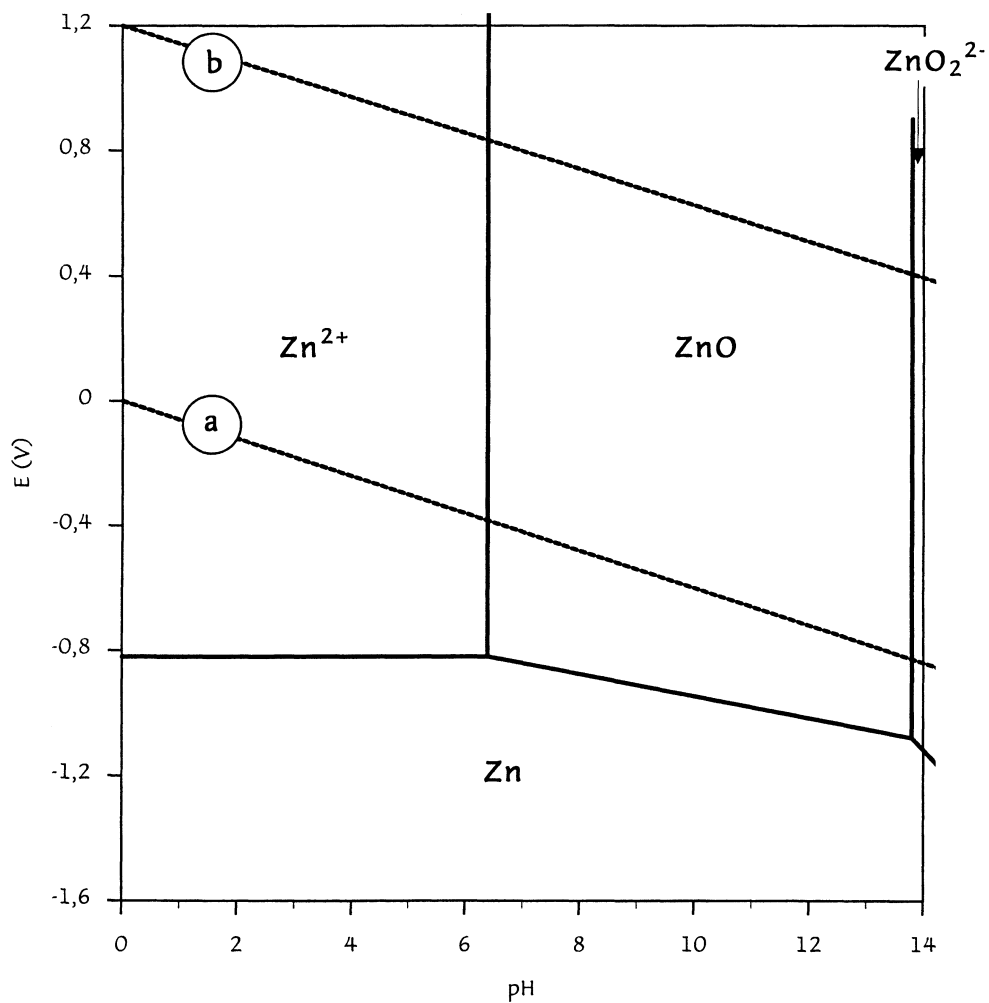


Diagramme I. Equilibre du système zinc - eau à 25°C  
Diagramme de Pourbaix  $E = f(\text{pH})$

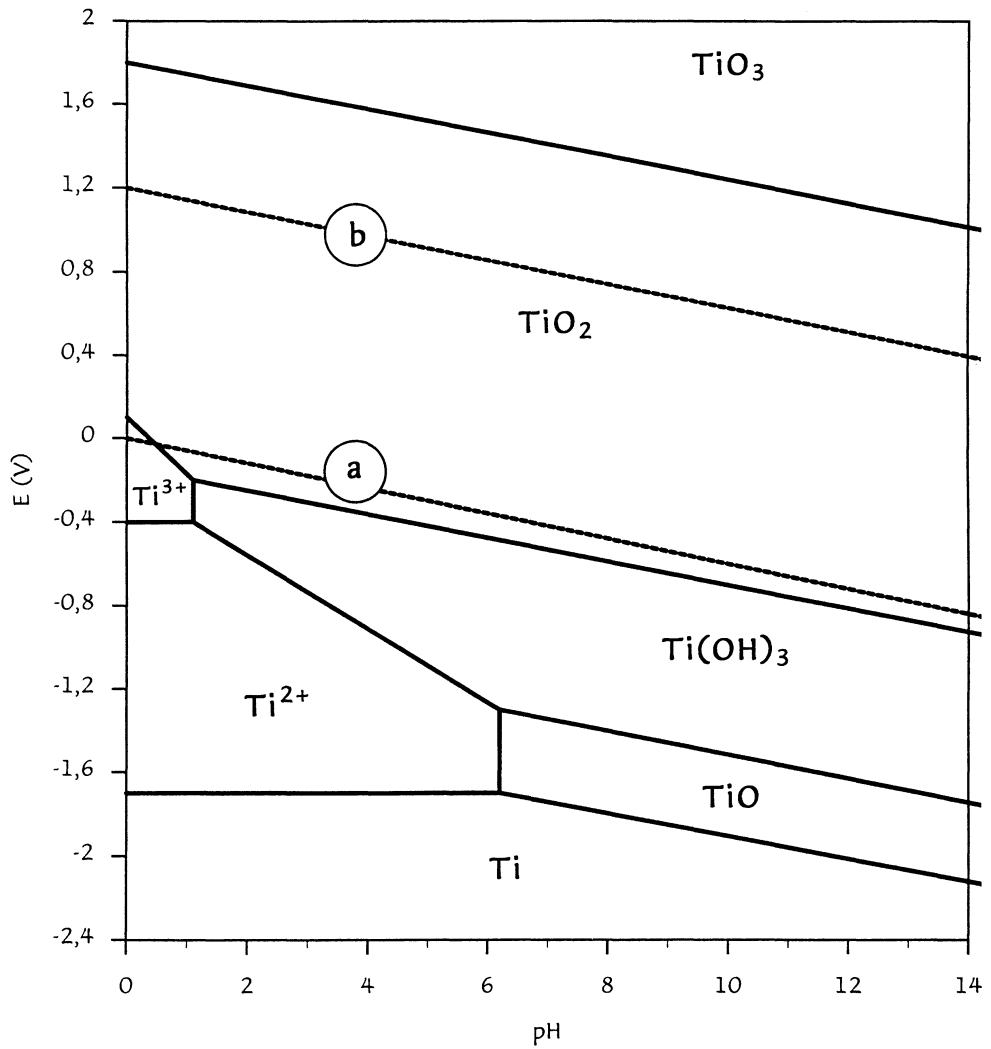


Diagramme II. Equilibre du système titane - eau à 25°C  
Diagramme de Pourbaix  $E = f(\text{pH})$



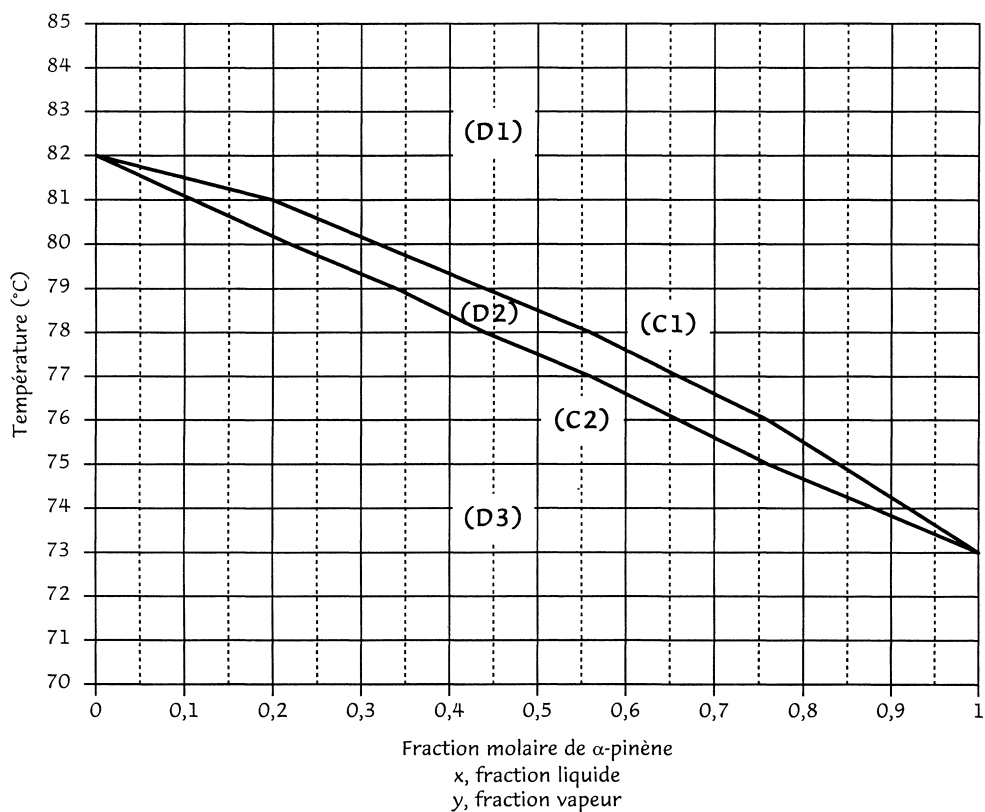


Diagramme III. Equilibre liquide vapeur du mélange  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène  
( $P = 73 \text{ hPa}$ )

**Fin de l'énoncé.**